

REMOVER LIQUID AND REMOVING METHOD FOR ANTIREFLECTIVE FILM AND BURIED MATERIAL CONTAINING SILICON

Publication number: WO2004112115

Publication date: 2004-12-23

Inventor: NAKAMURA SHINGO (JP); KEZUKA TAKEHIKO (JP); KAMIYA FUMIHIRO (JP); KANEMURA TAKASHI (JP); ITANO MITSUSHI (JP)

Applicant: DAIKIN IND LTD (JP); NAKAMURA SHINGO (JP); KEZUKA TAKEHIKO (JP); KAMIYA FUMIHIRO (JP); KANEMURA TAKASHI (JP); ITANO MITSUSHI (JP)

Classification:


- international: **G03F7/42; H01L21/304; G03F7/42; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/304; G03F7/42**

- European: **G03F7/42L2**




Application number: WO2004JP08411 20040609

Priority number(s): JP20030165683 20030610

Also published as:

 **JP2006098421 (A)**

Cited documents:

 **JP2001152190**
 **JP2002169305**
 **JP8104895**

Report a data error here

Abstract of WO2004112115

A remover liquid for removing an antireflective film and a buried material containing silicon is disclosed which contains at least one material selected from the group consisting of organic acids and organic solvents, and a hydrogen fluoride (HF). Also disclosed is a method for removing an antireflective film and/or a buried material containing silicon using such a remover liquid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 23 日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/112115 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01L 21/304, G03F 7/42

一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所
内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008411

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 9 日 (09.06.2004)

(74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.); 〒
5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北
浜 T N K ビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-165683 2003 年 6 月 10 日 (10.06.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号
梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 新吾 (NAKA-
MURA, Shingo) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一
津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所
内 Osaka (JP). 毛塚 健彦 (KEZUKA, Takehiko) [JP/JP];
〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキ
ン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 上谷 文宏
(KAMIYA, Fumihiko) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市
西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所
内 Osaka (JP). 金村 崇 (KANEMURA, Takashi) [JP/JP];
〒5660044 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキ
ン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 板野 充司
(ITANO, Mitsushi) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REMOVER LIQUID AND REMOVING METHOD FOR ANTIREFLECTIVE FILM AND BURIED MATERIAL
CONTAINING SILICON

(54) 発明の名称: シリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材の除去液と除去方法

(57) Abstract: A remover liquid for removing an antireflective film and a buried material containing silicon is disclosed which
contains at least one material selected from the group consisting of organic acids and organic solvents, and a hydrogen fluoride (HF).
Also disclosed is a method for removing an antireflective film and/or a buried material containing silicon using such a remover liquid.

(57) 要約: 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、並びにフッ化水素 (HF) を含む、シリ
コンを含む反射防止膜および埋め込み材を取り除く除去液; 並びにこれらを用いた反射防止膜および/又は埋め込
み材の除去方法。

WO 2004/112115 A1

明細書

シリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材の除去液と除去方法

技術分野

本発明は、ダマシン構造およびデュアルダマシン構造の形成、リソグラフィーのやり直し
5 などリワークの際において、反射防止膜および埋め込み材を除去するための除去液に関するものである。

背景技術

近年まで、配線材料として Al あるいは Al 合金などを用い、層間絶縁膜として SiO₂ 膜
を使用する Al/SiO₂ 多層配線構造の半導体デバイスが中心に製作されてきた。現在は、
10 デバイスの微細化に伴う配線遅延を低減するため、配線材料として抵抗値の低い Cu を
用い、SiO₂ 膜の代わりに層間絶縁膜として配線間容量の小さい low-k 膜(低誘電率膜)
を用いる Cu/low-k 多層配線構造が開発されている。

Al/SiO₂ 多層配線構造では、加工するウェハに対して水平方向に電流を供給する配
線層と各配線層間を接続する垂直方向の穴型の配線であるビア層を別々に形成する。
15 配線層はメタルドライエッチングにより凸型の Al などの金属配線を加工し、その配線の周
囲を SiO₂ 膜などの層間絶縁膜で埋め込むことにより形成される。ビア層は SiO₂ 膜など
の層間絶縁膜を堆積した後に、ドライエッチングにより穴(ビアホール)を加工し、Al や W
などの金属を埋め込み形成する。Cu/low-k 多層配線構造では、ドライエッチングにより、
まず low-k 膜に溝(トレンチ)や穴(ビアホール)を加工し、その加工部分に主に銅などの配
20 線材料を埋め込み配線構造を形成するダマシンといわれる方法により加工が行われる。
さらに、デュアルダマシンという方法においては、配線のためのトレンチとビアホールを同
時に low-k 膜に形成し、その後、銅などの配線材料を埋め込む。デュアルダマシン構造
の形成には、ビアホール先に形成した後、配線のための溝を形成するビアファーストプロ
セス、この逆の順序で配線のためのトレンチを先に形成した後、ビアホールを形成するト
25 レンチファーストプロセス、その他にミドルファーストプロセス、デュアルハードマスクプロセ
スなどがある。埋め込み材は、主にデュアルダマシンのプロセスやリソグラフィーなど一部
のプロセスのやり直し(リワーク)の際に使用することが多い。たとえば、ビアファーストのプ
ロセスにおいて、ビアホールをドライエッチングにより形成した後、埋め込み材を埋め込み、

トレンチを形成するためのリソグラフィーを行い、エッチングする。その後、埋め込み材は選択的に除去する必要がある。

- Al/SiO₂ 多層配線構造では、配線のためのメタルエッチングやビアホール加工のためのビアエッチング後には、レジストやエッチング残渣などの不要物を除去するために酸素を含んだプラズマにより灰化(アッシング)を行っていた。Cu/low-k 多層配線構造では、多量の酸素ラジカルを含んだプラズマによりアッシングを行うと、low-k 膜にダメージを与えてしまう。このため、多量の酸素ラジカルを含んだプラズマアッシングを行わずに、水素プラズマアッシング、He などの不活性ガスを用いたアッシングおよび He/水素などの混合ガスプラズマ、もしくは酸素を含んで low-k 膜にダメージを与えないように酸素ラジカルを減らしたプラズマアッシングをした後に、レジストやエッチング残渣などの不要物を除去することが望ましい。このような場合、アッシング後であっても、比較的多くのレジスト、エッチング残渣および埋め込み材が残る。あるいは、アッシングしてレジストなどを除去できたとしても、埋め込み材をすべて除去することは難しい。

- さらに、リワークの場合も low-k 膜に対して埋め込み材を選択的に取り除かなければならない。現在提案されているレジストなどの剥離液で埋め込み材を除去しようとする、low-k 膜などのデバイスを構成する膜がエッチングされてしまい、本来の設計寸法どおりの加工ができない。このように、埋め込み材の除去はこれまで専用の薬液が存在していなかった。特に従来のポリマー剥離液によるエッチング後の洗浄では、シリコンを含む low-k 膜に対してシリコンを含む埋め込み材を十分選択的に除去できなかった。シリコンを含む low-k 膜と共存する状況において、シリコンを含む埋め込み材を効果的に選択除去する薬液は未だ開発されていない。

本発明は、ダマシン構造およびデュアルダマシン構造の形成、リソグラフィーなど一部のプロセスのやり直し(リワーク)などの際において、反射防止膜および埋め込み材を取り除く除去液に関するものである。

25

発明の開示

本発明は、以下の除去液、除去方法、リンス方法及び除去処理物を提供するものである。

1. 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種およびフッ化水素(HF)を含む、シリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材からなる群から選ばれる少なくとも1種を取り除くための除去液。
2. 不活性ガスを溶解させ、除去液中の酸素分圧を飽和溶解した空気の酸素分圧以下
- 5 にした項1に記載の除去液。
3. 反射防止膜および／または埋め込み材が OH と結合したシリコン(Si-OH 結合) および／または H と結合したシリコン(Si-H 結合)を含有するものである、項1に記載の除去液。
4. さらに、アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む項1に記載
- 10 の除去液。
5. 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種およびフッ化水素(HF)からなりHFの濃度が0.001~10mass%である項1に記載の除去液。
6. 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種が有機酸であり、かつ、除去液がさらに水を含み、HF:有機酸:水の重量比が0.001~5mass%:2~99.998
- 15 mass%:0.001~97.999mass%である項1に記載の除去液。
7. 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種が有機溶媒であり、かつ、除去液がさらに水を含み、HF:有機溶媒:水の重量比が0.01~10mass%:40~99.9
- 8mass%:0.01~50mass%である項1に記載の除去液。
8. HFと有機酸および有機溶媒より選ばれる少なくとも1種にさらに水を含み、HF:有
- 20 機酸および有機溶媒より選ばれる少なくとも1種:水の重量比が0.001~10mass%:60~99.998mass%:0.001~30mass%である項1に記載の除去液。
9. HF;アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種;有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種;及び水を含み、HF:アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種:有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも
- 25 も1種:水の重量比が0.001~10mass%:0.001~30mass%:10~99.998mass%:0~50mass%である項4に記載の除去液。
10. HF(フッ化水素)、有機酸および有機溶媒より選ばれる少なくとも1種および水を含む除去液にさらに、酸、ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒およびフッ素含有有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、HF:有機酸および有機溶媒より

- 選ばれる少なくとも1種:水:酸:ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒:フッ素含有有機化合物の重量比が0.001~10mass%:25~99.898mass%:0.001~30mass%:0~10mass%:0~50mass%:0~70mass%(但し、酸、ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒およびフッ素含有有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計量は0.1~74.998mass%である)である項1に記載の除去液。
11. HFと、有機酸および有機溶媒の少なくとも1種とに、さらにアンモニアおよびアミンの少なくとも1種、水、酸、ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒、フッ素含有有機化合物の少なくとも1つを含み、HF:有機酸および有機溶媒の少なくとも1種:アンモニアおよびアミンの少なくとも1種:水:酸:ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒:フッ素含有有機化合物の重量比が0.05~10mass%:30~99.78mass%:0.05~20mass%:0.02~30mass%:0~10mass%:0~50mass%:0~70mass%(但し、酸、ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒およびフッ素含有有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計量は0.1~69.88mass%である)である項4に記載の除去液。
12. 以下の(1)~(10)のいずれかの組成を有する項1に記載の除去液:
- 15 (1)HF:酢酸:水=0.01~5mass%:65~99.98mass%:0.01~30mass%;
- (2)HF:イソプロピルアルコール:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;
- (3)HF:酢酸:イソプロピルアルコール:水=0.05~10mass%:1~98.93mass%:1~98.93mass%:0.02~30mass%;
- 20 (4)HF:メタノール:イソプロピルアルコール:水=0.1~10mass%:1~98.85mass%:1~98.85mass%:0.05~30mass%;
- (5)HF:1,2-ジメトキシエタン:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;
- (6)HF:酢酸エチル:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;
- 25 (7)HF:1,4-ジオキサン:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;
- (8)HF:炭酸プロピレン:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;

(9)HF:メタンスルホン酸:水=0.001~5mass%:65~99.998mass%:0.001~30mass%;及び

(10)HF:1,4-ジオキサンと無水酢酸および酢酸からなる群から選ばれる少なくとも1種:水=1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%。

- 5 13. HF:(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類および(ポリ)アルキレングリコールジアルキルエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種:水の重量比が0.50~5mass%:85.00~99.30mass%:0.20~10mass%である項1に記載の剥離液。
14. 半導体基板表面上にlow-k膜を有し、該low-k膜の表面上にレジストと反射防止膜および/または溝または穴の中に埋め込み材を有する被処理物を項1に記載の反射防止膜および埋め込み材の除去液を用いて処理することを特徴とする、low-k膜に実質的にダメージを与えることなく反射防止膜および/又は埋め込み材をレジストと同時あるいは別々に除去する、反射防止膜および/又は埋め込み材の除去方法。
15. 反射防止膜および埋め込み材の除去液で処理する前に、レジスト、反射防止膜及び/又は溝または穴の中の埋め込み材を、low-k膜に実質的にダメージを与えない程度にアッシング処理することを特徴とする項14記載の方法。
16. low-k膜に実質的にダメージを与えないことが、実質的にlow-k膜をエッチングしないこと及び/又は処理前後のlow-k膜の比誘電率が実質的に変化しないことである項14に記載の方法。
- 20 17. エッチング残渣および/またはプラズマプロセスによるダメージを受けたlow-k膜と反射防止膜および/又は埋め込み材とを同時に除去する項14記載の方法。
18. プラズマプロセスによるダメージを受けたlow-k膜を残して反射防止膜および/又は埋め込み材を除去する項14に記載の方法。
19. リソグラフィの一部プロセスのやり直し(リワーク)の際において反射防止膜及び/又は埋め込み材を使用した場合に、レジストと同時あるいは別々にこれらを除去する項14に記載の方法。
20. 不活性ガスを混合し、酸素分圧が空気の酸素分圧以下である雰囲気(実質的に不活性ガス中)で除去処理をする項14に記載の方法。

21. 項20に記載の除去処理をする方法を施した除去処理物に対し、不活性ガスを混合し酸素分圧が空気の酸素分圧以下である雰囲気(実質的に不活性ガス中)で、不活性ガスを溶解させ、水中の酸素分圧を飽和溶解した空気の酸素分圧以下にした水を用いて除去液を取り除くリンス処理をする方法。
- 5 22. 項14および項17に記載の除去方法および項21に記載のリンス処理方法によって除去処理をすることにより得ることができる除去処理物。

本発明は反射防止膜および埋め込み材の除去液に関するものである。本発明の反射防止膜および埋め込み材の除去液は、有機酸及び有機溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種、並びにフッ化水素(HF)を必須成分として含有する組成物である。

- 本発明は、フッ化水素(HF)の解離を調整して、low-k 膜やシリコン酸化膜のエッチング種である HF_2 を減らし、主にはエッチング種 HF、 $(\text{HF})_n$ と H^+ とを作り出すことにより、low-k 膜やシリコン酸化膜に対して、シリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を選択的に除去するものである。フッ化水素(HF)の解離は、有機酸及び有機溶媒の物性を
- 15 変化させることにより調整することができる。フッ化水素(HF)の解離に関与する主な有機酸及び有機溶媒の物性は、比誘電率(ϵ_r)と酸性・塩基性である。酸性・塩基性の指標として、アクセプター数(AN)、ドナー数(DN)、自己プロトリス定数などがある。自己プロトリスとは、水、アルコールなどの中性溶媒、酸などのプロトン供与性溶媒、ホルムアミドなどの親プロトン性溶媒などの両性溶媒において溶媒間でプロトンの授受が起こることをい
- 20 う。すなわち、これらの溶媒は自己プロトリス定数 pK_{SH} が小さい。

自己プロトリス; $\text{SH} + \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{S}^{2-}$ (SH;両性溶媒)

自己プロトリス定数; $pK_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+] * [\text{S}^{2-}] / [\text{SH}]^2$

- アクセプター数 A_N とは、Mayer-Gutmann が提案したアクセプター性の尺度、すなわち溶媒のルイス酸としての尺度である。n-ヘキサン中に溶かした $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PO}$ の ^{31}P -NMR 化学シフト値を 0 とし、1,2-ジクロロエタン中の $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PO} \cdot \text{SbCl}_5$ 錯体の ^{31}P -NMR 化学シフト値を 100 としたとき、ある純溶媒中に溶かした $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PO}$ の ^{31}P -NMR 化学シフト値を A_N とする。 $A_N = 100 \delta(\text{溶媒}) / [\delta(1,2\text{-ジクロロエタン中の}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PO} \cdot \text{SbCl}_5) - \delta(\text{n-ヘキサン中に溶かした}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PO})]$ である。
- 25

ドナー数 D_N とは Gutmann が提案したドナー性の尺度、すなわち溶媒のルイス塩基としての尺度である。1,2-ジクロロエタン中の $SbCl_5$ ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) と溶媒 ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) とが反応する際のエンタルピーを kcal mol^{-1} の単位で表した数値の絶対値を D_N とする。 $D_N = -\Delta H(SbCl_5) / \text{kcal mol}^{-1}$ である。

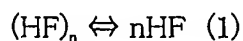
- 5 測定値として報告されていなくてもこれに準ずるアクセプター数、ドナー数をもつ有機溶媒は多数存在する。有機溶媒のアクセプター性、ドナー性は推測することができる。例えばアルキル基が大きくなるにつれてアクセプター数は小さくなる傾向を持つ。

$A_N(\text{HOH})=54.8$ 、 $A_N(\text{CH}_3\text{OH})=41.3$ 、 $A_N(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=37.1$ 、 $A_N(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})=33.5$ となり、アルキル基の増加とともにアクセプター数は順に小さくなる。アルキル基が大きいほうが電子供

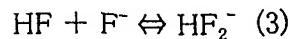
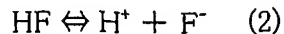
- 10 与性 I 効果(Inductive Effect)は大きく、水酸基—OH の H の電子密度が高くなり電子受容性が弱くなっているためであると考えることができる。 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ の A_N の報告はないが、33.5 以下の 33.5 に近い値であることが推測できる。このように、ドナー数、アクセプター数が未知な物質を既知の物質と比較することと、ドナー性、アクセプター性を示す原子の電子密度の増減を考えることにより、その物質のドナー性、アクセプター性の度合いを知
- 15 ることができ、必ずしも文献値などの測定値は必要ない。有機溶媒のアクセプター性が強いということは、溶媒のルイス酸性が強いということであり、ドナー性が強いということは溶媒のルイス塩基性が強いということである。

- 一般にアクセプター数 20 以上の溶媒は両性溶媒であり、両性溶媒は中性、プロトン供与性および親プロトン性溶媒として分類されている。アクセプター数 20 未満の溶媒は非
- 20 プロトン性溶媒であり、比較的、双極子モーメント、比誘電率が大きい溶媒は、極性非プロトン性溶媒、双極子モーメント比誘電率が小さく、酸性、塩基性も弱い溶媒は、不活性溶媒と呼ばれる。極性非プロトン性溶媒は、水よりも塩基性が強いものを極性親プロトン性非プロトン溶媒、水よりも塩基性が弱いものを極性疎プロトン性非プロトン溶媒に分類される。双極子モーメント、比誘電率が共に非常に小さく、酸性、塩基性も非常に弱い溶媒
- 25 は不活性溶媒といわれる。

フッ化水素(HF)は、水素結合性が強いいため比誘電率が高い水($\epsilon_r:78$)の中でも重合して(HF) $_n$ のような水素結合性ポリマーが存在することが知られている。



しかし、多くは解離して以下のような平衡が成り立っている。



水中では平衡(1)と平衡(3)は右に偏り、平衡(2)は左に偏っている。

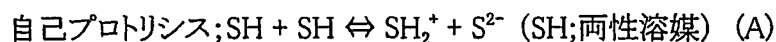
したがって、水中では、フッ化水素濃度がある程度高いと、 HF_2^- ができやすく、これが

5 主なエッチング種となる。

有機酸及び有機溶媒中では、水よりも比誘電率が小さいため、平衡(1)は水中よりも右への偏りは小さい。その上、 $(\text{HF})_n$ 、 HF 共に電荷をもっていないので、 $(\text{HF})_n$ 、 HF の増減に対する比誘電率の影響はそれほど大きくない。平衡(2)は水中よりもさらに左方向に偏り、エッチング種 HF が多く発生する。これと同時に F^- が減少し、平衡(3)から HF_2^- の発

10 生する量が少なくなる。

さらに、有機酸および有機溶媒の中でも、比較的、比誘電率が高い ($\epsilon_r \geq 20$) 両性溶媒では、自己プロトリシスが起こり易い。すなわち、以下の平衡(A)は右に偏り、自己プロトリシス定数が小さい。



- 15 自己プロトリシスで生じた SH_2^+ から供給される H^+ とフッ化水素から生じる H^+ と、 $(\text{HF})_n$ 、 HF とによってシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を選択的に除去する。このような有機酸および有機溶媒として、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類やギ酸などが挙げられる。平衡(A)の中では、溶媒 SH 中で存在できる最も強い酸は SH_2^+ である。 SH_2^+ よりも強い酸はいずれも完全解離して SH_2^+ の強さに水平化され
- 20 る。 SH_2^+ の被処理物(この場合、反射防止膜および埋め込み材)に対しての H^+ を与え易さは、溶媒 SH の塩基性の強さにより決まる。すなわちドナー数が小さいほど、 H^+ が溶媒に保持される能力が小さいため、溶媒 SH は SH_2^+ の形から被処理物表面に対して H^+ を与えやすい。したがって、両性溶媒の中でも、ドナー数が小さい方が反射防止膜および埋め込み材を選択的に除去する効果は大きい。しかし、実際の半導体プロセスでは、ア
- 25 ッシングなどによりレジストなどの有機物の除去が不十分である場合、エッチングにより生じた有機物を含有する残渣が反射防止膜および埋め込み材の周辺に多く存在する。このような残渣も含めて反射防止膜および埋め込み材を除去する場合は、有機物を含有する残渣中の有機物も溶解させることが必要である。イソプロピルアルコール(IPA)は、このような効果も含んだ効果的な溶媒のひとつである。さらに、若干の水分を含む場合は、

平衡(1)は右に寄り、HFが増加し、増加したHFおよび $(HF)_n$ とによって選択的にシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を除去する効果が増幅される。

有機酸および有機溶媒の中でも、比較的、比誘電率が低い($\epsilon_r < 20$)両性溶媒では、比較的誘電率が高い場合($\epsilon_r \geq 20$)に比べて、平衡(2)はいつそう右に偏り、HFの量は多
5 くなる。これらの溶媒中でも、酢酸などのように H^+ を発生する溶媒では、増加したHFと H^+ および $(HF)_n$ とによって選択的にシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を除去する効果が大きくなる。このような溶媒は酸性が強く、アクセプター数も大きいものが多い。若干の水分を含む場合は、平衡(1)は右に寄り、HFが増加し、酢酸などの溶媒自体からも H^+ を発生することにより、 H^+ も増加する。増加した H^+ とHFおよび $(HF)_n$ によ
10 て選択的にシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を除去する効果が増幅される。

有機酸および有機溶媒の中でも、比較的、比誘電率が高い($\epsilon_r \geq 20$)非プロトン性溶媒は、極性非プロトン性溶媒と呼ばれる。水よりも塩基性が強いものは極性親プロトン性非プロトン溶媒、水よりも塩基性が弱いものは極性疎プロトン性非プロトン溶媒に分類さ
15 れる。

極性疎プロトン性非プロトン溶媒では、溶媒和しにくく平衡(2)は左に偏っている。HFとわずかに発生した F^- の両方は溶媒和しにくく、これらは反応性に富む状態である。このため、平衡(3)は若干右に偏り、多少 HF_2^- が発生する。しかし、エッチング種HF、 $(HF)_n$ と H^+ は多く存在し、これらで選択的にシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を
20 除去する。このような溶媒として、炭酸プロピレン、アセトニトリル、ニトロメタン、スルホランなどが挙げられる。

極性親プロトン性非プロトン溶媒では、塩基性、ドナー性が強いものが多く、 F^- は反応性に富んでいるが、HFが強く溶媒和されるため、平衡(3)は左右どちらにも偏りにくい。わずかに解離して生じた H^+ も強く溶媒和されるため、エッチング種HF、 $(HF)_n$ と H^+ の反応
25 性はそれほど大きくなく、これらで選択的にシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を除去する効果は他の溶媒に比べて小さい。このように、極性親プロトン非プロトン溶媒を他の溶媒に添加すると、反射防止膜および埋め込み材の除去能力は低下する。しかしながら、配線材料である銅に形成された酸化膜を除去する速度を大きくする効果を付与することができる。銅の酸化膜を残すと絶縁不良を起こす原因となる可能性がある。

したがって反射防止膜および埋め込み材の除去と銅の酸化膜の除去を効果的に行うことが可能になる。

有機酸および有機溶媒の中でも、比較的、比誘電率が低い($\epsilon_r < 20$)非プロトン性溶媒では、平衡(2)、平衡(3)共に左に偏り、HFは多く存在する。若干の水分を含む場合は、

- 5 平衡(1)は右に寄り、HFが増加し、平衡(2)も若干右に寄ることにより、 H^+ も増加する。増加した H^+ とHFおよび $(HF)_n$ とによって選択的にシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を除去する効果が増幅される。このような溶媒として、酢酸エチル、酢酸メチルなどの一部のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどの一部のエーテル類が挙げられる。
- 10 このように有機酸及び有機溶媒の物性により、フッ化水素の解離を調整して、エッチング種として HF_2^- を減らし、多く存在する $(HF)_n$ とHFおよび H^+ を発生させて、low-k膜やシリコン酸化膜に対してシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を選択的に除去する。さらに、若干の水分を含む場合は、比較的誘電率が高い場合($\epsilon_r \geq 20$)と同様に、選択的にシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を除去する効果が増幅され
- 15 る。このような効果が大きい有機酸及び有機溶媒として、アルコールなどの高誘電率($\epsilon_r \geq 20$)両性溶媒、酢酸などの低誘電率($\epsilon_r \leq 20$)両性溶媒などの両性溶媒、ジメトキシエタンなどの低誘電率($\epsilon_r \leq 20$)非プロトン性溶媒、炭酸プロピレンなどの高誘電率($\epsilon_r \geq 20$)疎プロトン性非プロトン溶媒があげられる。

本発明の除去液に配合される有機酸ないし有機溶媒は、以下の自己プロトリス定数、

- 20 ドナー数及びアクセプター数を有するものが望ましい。

自己プロトリス定数の好ましい範囲は2~30、より好ましくは2~23、特に好ましくは14~23であり、この範囲には、両性溶媒が多く含まれる。

- ドナー数の好ましい範囲は、両性溶媒では通常2~50、好ましくは18~50、より好ましくは20~37であり、極性疎プロトン性非プロトン溶媒では、通常2~25、好ましくは10~
- 25 20、より好ましくは14~18である。

アクセプター数の好ましい範囲は、両性溶媒では通常32~130、好ましくは33~106、より好ましくは33~55であり、極性疎プロトン性非プロトン溶媒では通常2~20、好ましくは2~13、より好ましくは8~11である。

- 有機酸としては、プロトン供与性の両性溶媒であるギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 α -クロロ酪酸、 β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、乳酸、グリコール酸、ヒルビン酸、グリオキサル酸、メタクリル酸、
- 5 アクリル酸等のモノカルボン酸；メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸；マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のポリカルボン酸が挙げられる。これら中でも水溶性のプロトン供与性溶媒である両性溶媒の有機酸が好ましい。水溶性であると、本発明の除去液で処理したあと、純水でリンスすることにより、ウェハーなどの被処理物に残った本発明の除去液を容易に取り除くことができるためである。水溶性の有機酸として、ギ
- 10 酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸が特に好ましい。

- 有機溶媒としては、中性の両性溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール(IPA)、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、*t*-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オ
- 15 クタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノール、ラウリルアルコール、シクロヘキサノール、*tert*-ペンタノール、クロチルアルコール、アリルアルコール、ペンタエリスリトールなどの一価アルコール類；

- 中性の両性溶媒であるエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイ
- 20 ソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコー
- 25 ルモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレ

- ングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、
- 5 ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ3-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル及びジエチレングリコールモノベンジルエーテルなどの(ポリ)アルキレン
- 10 グリコールモノアルキルエーテル類；
- 中性の両性溶媒であるエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2, 3-ブタンジオール及びグリセリンなどのポリオール類；
- 親プロトン性の両性溶媒である比誘電率78以上のホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、
- 15 親プロトン性非プロトン溶媒である比誘電率78以下の N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のアミド類；
- 疎プロトン性非プロトン溶媒であるアセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類；
- 疎プロトン性非プロトン溶媒であるアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソ
- 25 ブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；
- 疎プロトン性非プロトン溶媒であるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；
- 疎プロトン性非プロトン溶媒であるジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロピラン、アニソール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、

ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジグリタイム等のエーテル類；

- 疎プロトン性非プロトン溶媒であるエチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル及びトリブロピレングリコールジメチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールジアルキルエーテル類；

- 疎プロトン性非プロトン溶媒であるジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の(ポリ)アルキレングリコールジアルキルアセテート類；

- 疎プロトン性非プロトン溶媒である酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸ペンチル、酪酸ヘキシル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸ペンチル、イソ酪酸ヘキシル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸ペンチル、吉草酸ヘキシル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸ペンチル、イソ吉草酸ヘキシル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプロン酸イソプロピル、カプロン酸ブチル、カプロン酸イソブチル、カプロン酸ペンチル、カプロン酸ヘキシル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、カプリル酸イソプロピル、カプリル酸ブチル、カプリル酸イソブチル、

- カプリル酸ペンチル、カプリル酸ヘキシル、オクタン酸メチル、オクタン酸エチル、オクタン酸プロピル、オクタン酸イソプロピル、オクタン酸ブチル、オクタン酸イソブチル、オクタン酸ペンチル、オクタン酸ヘキシル、ノナン酸メチル、ノナン酸エチル、ノナン酸プロピル、ノナン酸イソプロピル、ノナン酸ブチル、ノナン酸イソブチル、ノナン酸ペンチル、ノナン酸
- 5 ヘキシル、デカン酸メチル、デカン酸エチル、デカン酸プロピル、デカン酸イソプロピル、デカン酸ブチル、デカン酸イソブチル、デカン酸ペンチル、デカン酸ヘキシル、ドデカン酸メチル、ドデカン酸エチル、ドデカン酸プロピル、ドデカン酸イソプロピル、ドデカン酸ブチル、ドデカン酸イソブチル、ドデカン酸ペンチル、ドデカン酸ヘキシル、ラウリル酸メチル、ラウリル酸エチル、ラウリル酸プロピル、ラウリル酸イソプロピル、ラウリル酸ブチル、ラ
- 10 ウリル酸イソブチル、ラウリル酸ペンチル、ラウリル酸ヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、シュウ酸モノメチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸モノエチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸モノプロピル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸モノブチル、シュウ酸ジブチル、コハク酸モノメチル、コハク酸ジメチル、コハク酸モノ
- 15 エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸モノプロピル、コハク酸ジプロピル、コハク酸モノブチル、コハク酸ジブチル、アジピン酸モノメチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸モノエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸モノプロピル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸モノブチル、アジピン酸ジブチル、酒石酸モノメチル、酒石酸ジメチル、酒石酸モノエチル、酒石酸ジエチル、酒石酸モノプロピル、酒石酸ジプロピル、酒石酸モノブチル、酒
- 20 石酸ジブチル、クエン酸モノメチル、クエン酸ジメチル、クエン酸モノエチル、クエン酸ジエチル、クエン酸モノプロピル、クエン酸ジプロピル、クエン酸モノブチル、クエン酸ジブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシル、テレフタル酸ジメチル、テレフタ
- 25 ル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジペンチル、テレフタル酸ジヘキシル、テレフタル酸ジヘプチル、テレフタル酸ジオクチル、テレフタル酸ジノニル、テレフタル酸ジデシル、テレフタル酸ジドデシル、炭酸プロピレン、 δ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン、炭酸-1,2-プロパンジオール等のエステル類；

不活性溶媒であるヘキサシ、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素類；

不活性溶媒であるクロロホルム、*O*-ジクロロベンゼン、パーフロロヘキサン、パーフロロメチルシクロヘキサンなどのハロゲン化合物類；

- 5 中性の両性溶媒であるトリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール；

疎プロトン性非プロトン溶媒であるリン酸ジメチル、リン酸ジブチル、リン酸ジフェニル、リン酸ジベンジル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニルなどのリン酸エステル系溶媒；

- 10 親プロトン性非プロトン溶媒であるジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルチオホルムアミド、*N*-メチルチオピリドン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホンなどの硫黄含有化合物；

疎プロトン性非プロトン溶媒である無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、ヘキサ酸無水物、安息香酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、フタル酸無水物、1,2-シク

- 15 ロヘキサシカルボン酸無水物などの酸無水物等が挙げられる。

これらの有機溶媒の中でも、以下に示すような水溶性の有機溶媒が好ましい。水溶性であると、本発明の除去液で処理したあと、純水でリンスすることにより、ウェハーなどの被処理物に残った本発明の除去液を容易に取り除くことができるためである。水溶性の有機溶媒としては、

- 20 メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-プロパノール、*t*-ブタノール、アリルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド；

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、リン酸トリメチル、

- 25 δ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン；

ジオキサン、トリオキサン、1,1-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメトキシメタン、ジメトキシプロパン、ジエトキシメタン、ジグリム、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、無水酢酸；

エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテ

ル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ
5 イソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル；

エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ト
10 リエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールジメチルエーテル；
などが好ましい。

さらに、本発明の除去液を使用する環境において引火する恐れのある場合は、ポ
15 リエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ3-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレ
20 グリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリ
25 ールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル及びジエチレングリコールジエチルエーテルなどの高引火点の有機溶媒を使用することが望ましい。

水溶性の小さい有機酸及び有機溶媒は、本発明の除去液で処理したあと、イソプロピルアルコール(IPA)などの水溶性有機溶媒でリンスすることにより、ウェハーなどの被処理物に残った本発明の除去液を取り除くことができる。

- 水溶性の小さい有機酸及び有機溶媒は、水溶性の有機酸及び有機溶媒に添加することにより、より効果を発生させることができる。水溶性の小さい有機酸及び有機溶媒は、比誘電率が小さい場合が多く、比誘電率の比較的高い水溶性の有機酸及び有機溶媒に添加することにより、混合溶液の比誘電率を低下させ、 $(HF)_n$ 、HF および H^+ を発生させて、low-k 膜やシリコン酸化膜に対して選択的にシリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材を除去する。また、ドナー数なども低下させることも可能である。このように、水溶性の小さい有機酸及び有機溶媒と水溶性の有機酸及び有機溶媒との混合によるエッチング種の制御の効果を達成することができる。

さらに、以上の有機酸および有機溶媒が少なくとも 1 種類以上を含む場合、これらにドナー数が 25 以上の極性親プロトン非プロトン溶媒、酸およびフッ素含有有機化合物などを添加する場合もある。

- ドナー数が 25 以上の極性親プロトン非プロトン溶媒を添加すると、反射防止膜および埋め込み材の除去能力は低下する。しかしながら、配線材料である銅に形成された酸化膜を除去する速度を大きくする効果を付与することができる。銅の酸化膜を残すと絶縁不良を起こす原因となる可能性がある。したがって反射防止膜および埋め込み材の除去と銅の酸化膜の除去を効果的に行うことが可能になる。ドナー数が 25 以上の極性親プロトン非プロトン溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチルプロピオンアミド、ジメチルイミダゾリジノンなどのアミド類やジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルチオオルムアミド、N-メチルチオピロリドン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホンなどの硫黄化合物類が挙げられる。
- 酸を加えた場合には、水素イオンの効果により、low-k 膜や絶縁膜バリアに対して、反射防止膜および埋め込み材をより選択的に除去することが可能になる。このような酸として塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素およびこれらの水溶液、硫酸、硝酸、リン酸、カルボン酸などが挙げられる。カルボン酸としては、上記のモノカルボン酸及びポリカルボン酸が挙げられる。

- フッ素含有有機化合物を混合した場合は、反射防止膜および埋め込み材の除去液の浸透性を高める効果がある。反射防止膜や埋め込み材とlow-k膜や絶縁膜バリアなどのその他の材料との界面に浸透しやすくなり除去の効果が向上する。フッ素含有有機化合物として $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ などのハイドロフロロエーテル(HFE)類、
- 5 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ などのハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)類などがある。

本発明の反射防止膜および埋め込み材の除去液において、HFの含有量は、他の成分の種類に応じて適宜設定することができ特に限定されるものではないが、通常、反射防止膜および埋め込み材の除去液全量に基づいて(以下、各成分の含有量については同様とする)、

- 10 有機酸を含む場合(有機酸を含み有機溶媒を含まない場合、並びに、有機酸及び有機溶媒を含む場合)には0.001~5mass%程度、好ましくは0.05~3mass%程度、さらに好ましくは0.1~1mass%程度であり、有機酸を含まない場合(有機溶媒を含み、有機酸を含まない場合)には0.001~10mass%程度、好ましくは0.05~5mass%程度、さらに好ましくは0.1~3mass%程度である。
- 15 フッ化水素としては、希フッ酸(50重量%水溶液)を通常用いるが、除去液に水を含まない場合には、100%フッ化水素を用いることもできる。

反射防止膜および埋め込み材の除去液が水を含む場合の水の含有量は、98mass%以下程度、好ましくは50mass%以下程度、より好ましくは5mass%以下程度である。

- 20 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の含有量は、2~99.999mass%程度、好ましくは50~99.999mass%程度、より好ましくは90~99.999mass%程度、さらに好ましくは95~99.999mass%程度である。有機酸がカルボン酸である場合には、2~99.999mass%程度、好ましくは50~99.999mass%程度、より好ましくは90~99.999mass%程度、さらに好ましくは95~99.999mass%程度である。
- 25 ドナー数が25以上の極性親プロトン非プロトン溶媒の含有量は0.1~50mass%程度、好ましくは0.1~30mass%程度、より好ましくは0.1~10mass%程度、さらに好ましくは0.1~5mass%程度である。

酸の含有量は0.1~10mass%程度、好ましくは0.1~7mass%程度、より好ましくは0.1~5mass%程度である。

フッ素含有有機化合物の含有量は1～50mass%程度、好ましくは1～30mass%程度である。

本発明の好ましい反射防止膜および埋め込み材の除去液並びにその配合比の一例を以下に示す。但し、カルボン酸は、上記のモノカルボン酸及びポリカルボン酸から

5 なる群から選ばれる少なくとも1種を意味する。

・HF:有機酸:水=0.001～5mass%:49.99～99.999mass%:0～50mass%

・HF:カルボン酸:水=0.01～5mass%:2～99.99mass%:0～97.99mass%

・HF:有機溶媒:水=0.01～10mass%:49.99～99.99mass%:0～50mass%

本発明のより好ましい反射防止膜および埋め込み材の除去液並びにその配合比を以

10 下に示す。

・HF:酢酸:水=0.01～5mass%:2～99.99mass%:0～97.99mass%

・HF:IPA:水=0.1～10mass%:60～99.9mass%:0～30mass%

・HF:酢酸:IPA:水=0.05～10mass%:1～99.9mass%:1～99.9mass%:0～30mass%

・HF:メタノール:イソプロピルアルコール:水

15 =0.1～10mass%:1～99.9mass%:1～99.9mass%:0～30mass%

・HF:1,2-ジメトキシエタン:水=0.1～10mass%:60～99.9mass%:0～30mass%

・HF:酢酸エチル:水=0.1～10mass%:60～99.9mass%:0～30mass%

・HF:1,4-ジオキサン:水=0.1～10mass%:60～99.9mass%:0～30mass%

・HF:炭酸プロピレン:水=0.1～10mass%:60～99.9mass%:0～30mass%

20 ・HF:メタンスルホン酸:水=0.001～10mass%:60～99.999mass%:0～30mass%

・HF:1,4-ジオキサンと酢酸および無水酢酸の少なくとも1種:水=0.1～10mass%:60～99.9mass%:0～30mass%

・HF:エチレングリコールモノメチルエーテル:水=0.1～10mass%:60～99.9mass%:0～30mass%

25 ・HF:トリエチレングリコールジメチルエーテル:水=0.1～10mass%:60～99.9mass%:0～30mass%

本発明のさらに好ましい反射防止膜および埋め込み材の除去液並びにその配合比を以下に示す。

・HF:酢酸:水=0.05～3mass%:91～99.95mass%:0～6mass%

- ・HF:IPA:水=0.1～5mass%:85～99.9mass%:0～10mass%
- ・HF:酢酸:IPA:水=0.1～5mass%:1～99.9mass%:1～99.9mass%:0～10mass%
- ・HF:メタノール:イソプロピルアルコール:水
=0.1～5mass%:1～99.9mass%:1～99.9mass%:0～10mass%
- 5 ・HF:1,2-ジメトキシエタン:水=0.1～5mass%:85～99.9mass%:0～10mass%
- ・HF:酢酸エチル:水=0.1～5mass%:85～99.9mass%:0～10mass%
- ・HF:1,4-ジオキサン:水=0.1～5mass%:85～99.9mass%:0～10mass%
- ・HF:炭酸プロピレン:水=0.1～5mass%:85～99.9mass%:0～10mass%
- ・HF:メタンスルホン酸:水=0.001～5mass%:85～99.999mass%:0～10mass%
- 10 ・HF:1,4-ジオキサンと酢酸および無水酢酸の少なくとも1種:水=0.1～10mass%:70～99.9mass%:0～20mass%
- ・HF:エチレングリコールモノメチルエーテル:水=0.1～5mass%:85～99.9mass%:0～10mass%
- ・HF:トリエチレングリコールジメチルエーテル:水=0.1～5mass%:85～99.9mass%:0～10mass%
- 15 10mass%

本発明の除去液は、low-k 膜をわずかにエッチングして、low-k 膜と反射防止膜および埋め込み膜との界面での除去効果を高くする場合、さらに、アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む組成物を含む組成物であることが好ましい。

- アミンとしては、ヒドロキシルアミン類、アルカノールアミン、NR₃ で表される第一級、第二級、第三級アミン、脂環式アミン、複素環式アミンなどが挙げられる。

具体的には、ヒドロキシルアミン類としては、ヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミンが挙げられる。

アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。

- 25 NR₃ において、3つの R は、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていてもよい炭化水素基、又は水素原子である。但し、3つの R がいずれも水素原子である場合は除く。

フッ素原子で置換されていてもよい炭化水素基としては、直鎖若しくは分岐を有する炭素数1～18、好ましくは1～12のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいフェニ

ル基などが挙げられる。これらの中でも、置換されていない炭素数1～18のアルキル基が好ましい。

NR₃で表される化合物としては、具体的には、脂肪族アミン、例えばメチルアミン、エチルアミンなどの第1級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、などの第2級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第3級アミン、が挙げられる。芳香族アミンとしては、アニリン、メチルアニリンなどが挙げられる。

また、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン；ピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾールなどの複素環式アミンが挙げられる。

10 アンモニア及び／又はアミンを含む場合、液を混合することによりフッ化水素酸とアンモニア及び／又はアミンの1対1、又は1対2の塩を形成する。本発明の除去液では、フッ化水素酸とアンモニア及び／又はアミンが塩として存在していてもよい。

アンモニア及び／又はアミンを含む場合、その配合量は、モル比でフッ化水素酸より少ない方が好ましく、例えば、上記の2成分を含有する除去液において、フッ化水素酸とア

15 ンモニア及び／又はアミンのモル比が、(フッ化水素酸：アンモニア及び／又はアミン) = (1:0.01)～(1:1)モル程度である。

さらにアミンを含む組成物の場合の好ましい除去液並びにその配合比の一例を以下に示す。

・HF：アンモニア及び／又はアミン：有機溶媒：水=0.01～10mass%：0.01～30mass%：49～

20 99.9mass%：0～50mass%。

本発明の除去液は、アニオン系、カチオン系及び非イオン系界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤の含有量は、本発明所期の効果が発揮される限り特に限定されるものではないが、通常、0.0001～

10mass%程度であり、0.001～5mass%程度が好ましく、特に0.01～1mass%程度が好ま

25 しい。

さらに、これらにドナー数が25以上の極性親プロトン非プロトン溶媒、酸、フッ素含有有機化合物などを添加する場合もある。HF(フッ化水素)：アンモニア及び／又はアミン：有機酸および有機溶媒の少なくとも1種類：水：酸：ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒：フッ素含有有機化合物の重量比は、0.05～10mass%：0.05～20

mass%:30~99.88mass%:0.02~30mass%:0.05~10mass%:0.1~50mass%:
1~70mass%であることが好ましい。

本発明の除去液は、シリコンを含有する反射防止膜および/又は埋め込み材を選択的に除去できる。本発明の方法で除去の対象とする反射防止膜および埋め込み材は、シリ

- 5 コンを含有する反射防止膜および埋め込み材、例えば Si-OH 結合を含む反射防止膜および埋め込み材、Si-H 結合を含む反射防止膜および埋め込み材などであり、C4F8 などエッチングガスでエッチング処理した後の反射防止膜および埋め込み材なども含む。

本明細書において、「反射防止膜および埋め込み材」には、エッチング工程により反射防止膜および埋め込み材の表面の一部又は全てが変質したものも含まれ、本発

- 10 明の反射防止膜および埋め込み材の除去液は、このような反射防止膜および埋め込み材の変質物を除去することもできる。

エッチング工程によりエッチングガスが重合して生じたポリマーやエッチング残渣が、エッチングにより形成された溝乃至穴の中に存在する場合には、反射防止膜および埋め込み材を除去する際に同時にこのポリマーと残渣を除去していてもよい。酸素、水素、窒素、

- 15 希ガスなどを用いたプラズマによるアッシング(レジストやポリマーのプラズマプロセスによる除去)により生じたエッチング残渣を反射防止膜および埋め込み材除去することにより同時に除去することもできる。

ここでエッチング残渣とは、ドライエッチングやドライエッチング後のアッシングのプロセスにおいて発生する反応生成物、スパッタリング物などの付着物や堆積物および取り除く

- 20 ことが必要とされる残留物であり、エッチングガスが重合して生じたポリマーも含んでいる。

ここでいう付着物や堆積物とは、エッチングガスプラズマ自体から発生するフルオロカーボン含有ポリマーなどの物質、レジスト、反射防止膜、絶縁膜バリア、low-k 膜、配線材料である金属などのデバイスの構成材料がエッチング際にプラズマに暴露されることにより反応によって生成される物質およびプラズマ中のイオンによりスパッタリングされた際に発

- 25 生した物質などが付着や堆積したものである。取り除くことが必要とされる残留物とは、エッチングおよびアッシングにより変質した部分を含むレジストや反射防止膜などを含む除去すべき対象物であり、エッチング後、次の工程に不要であることを示す。

また、リソグラフィーなどの一部のプロセスのやり直し(リワーク)などの際において反射防止膜および埋め込み材を使用した場合に、レジストと同時あるいは別々にこれらを除去することも可能である。

さらに、ドライエッチングやその後の酸素、水素、窒素、希ガスなどを用いたプラズマによるアッシング(レジストやポリマーのプラズマプロセスによる除去)ダメージを受けた low-k 膜と反射防止膜および埋め込み材とを同時あるいは別々にこれらを除去することも可能である。また、薬液組成によってはダメージを受けた low-k 膜を除去せずに残して、反射防止膜および埋め込み材を除去することも可能である。

ダメージを受けた low-k 膜とは、比誘電率が高くなったものを示す。例えばポーラス low-k 膜の比誘電率は 2.4 以下である。このポーラス low-k 膜が酸素プラズマでアッシングすることによりダメージを受けた場合、最表面は SiO₂ のような膜になり、比誘電率は局所的には 4.0 近くになっている可能性がある。これが原因でデバイスの Cu/low-k 多層配線構造の配線間容量を大きくすることがある。このような場合で、取り除くことが可能な場合は、ダメージを受けた low-k 膜を取り除く方がよい。しかしながら、ダメージを受けた low-k 膜を除去することにより、加工寸法が変わってしまうと、配線の埋め込み不良などを起こしたり、デバイスの本来の特性を実現することができない。このような場合には、ダメージを受けた low-k 膜は除去しない。これに対して、ダメージを受けた low-k 膜が、加工寸法が多少変化してもプロセスなどへの影響が小さい場合には除去することが望ましい。

ダメージを受けた low-k 膜と反射防止膜および／又は埋め込み材とを同時あるいは別々にこれらを除去する場合は、

- ・HF:有機酸:水=0.1～5mass%:49.9～99.9mass%:0～50mass%
 - ・HF:カルボン酸:水=0.5～5mass%:2～99.5mass%:0～97.99mass%
 - ・HF:有機溶媒:水=0.5～10mass%:49.5～99.5mass%:0～50mass%
- で示されるような薬液組成の場合である。

ダメージを受けた low-k 膜を除去せずに残して、反射防止膜および／又は埋め込み材を除去する場合は、HF 濃度が非常に場合であり、

- ・HF:有機酸:水=0.001～0.1mass%:49.999～99.999mass%:0～50mass%
- ・HF:カルボン酸:水=0.001～0.5mass%:2～99.999mass%:0～97.99mass%
- ・HF:有機溶媒:水=0.001～1mass%:49.999～99.999mass%:0～50mass%

で示されるような薬液組成の場合である。

これらの濃度は有機酸および有機溶媒の種類により若干異なる。

- 本明細書において、反射防止膜および埋め込み材とはシリコン、Si-OH 結合および/
- 又は Si-H 結合などを含むものを示し、プラズマアッシングによりダメージを受けたものも
- 5 これに該当する。Si-H 結合を含む反射防止膜および埋め込み材とは、Si-CH₃ 結合がない
- 或いは少なく、Si-H 結合が多い膜であり、FT-IR 測定データとして有意な Si-H 吸収スペクトル(2200~2300cm⁻¹)を有する SiO_xCyHz で示される膜であり、一般に
- HSQ(Hydrogen Silsesquioxane)と呼ばれているものも含む。Si-OH 結合を含む膜、Si-H
- 結合を含む膜、共に、特に Si-CH₃ 結合がない或いは少なく、Si-H 結合および/又は
- 10 Si-OH 結合が多い膜ほど本発明の除去液により有効に除去できる。

- low-k 膜とは、02 プラズマアッシングによりダメージを受けるようなものを示し、具体的
- には、比誘電率が、1より大きく、4以下程度、好ましくは3以下程度、より好ましくは2. 8
- 以下程度、さらに好ましくは2. 6以下程度の絶縁膜を意味する。low-k膜としては、例え
- ば、Black Diamond(商品名、アプライドマテリアルズ社製)、コーラル(商品名、Novellus
- 15 社製)、IKD シリーズ(商品名、JSR 社製)、オーロラ(商品名、ASM 社製)、HSG シリーズ
- (商品名、日立化成社製)、Nanoglass(商品名、Honeywell 社製)、IPS(商品名、触媒化
- 成社製)、Z3M(商品名、Dow Corning 社製)、XIK(商品名、Dow Corning 社製)、FOX
- (商品名、Dow Corning 社製)、Orion(商品名 Tricon 社製)などの比誘電率が 2.4 以下の
- 新たに形成されるようになった膜もあげられる。low-k 膜は主に塗布と有機プラズマ CVD
- 20 により生成される。塗布の場合は原料固有の膜の名称がつけられ、有機プラズマ CVD
- の場合は成膜に用いた原料と装置により固有の膜の名称がつけられる。Orion なども有
- 機プラズマ CVD 膜のひとつである。

- 絶縁膜バリアとは、半導体デバイスの配線工程における Cu/low-k 多層配線構造を製
- 作する際に、(1)low-k 膜をパターンニング用のハードマスク、(2)銅の拡散防止のためのバリ
- 25 ア、(3)low-k 膜のエッチングを防止するためのエッチストップパ(ストップパー膜)、(4)low-k 膜
- の保護と下地への密着性の向上、(5) 銅の CMP 工程における low-k 膜の保護(キャップ
- 膜)などのために使用される絶縁膜である。これらの機能を持ち、low-k 膜の比誘電率を
- 損なうことがないよう、絶縁膜バリアの比誘電率も小さいことが望まれている。絶縁膜バリ

アとしては、窒化珪素(SiN)、炭化珪素(SiC)、炭化窒化珪素(SiCN)などのシリコン(Si)含有化合物があげられる。

前記レジストとしては、KrF(クリプトンエフ)、ArF、F2などのレーザー光源を用いて描画するためのレジスト等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

- 5 本発明の方法では、例えば、半導体基板(例えば、SiN、銅、TaN、SiC など)上に low-k 膜を形成、次いで反射防止膜、レジストを形成、その後フォトリソグラフィーによりパターンを形成、当該パターンに従って low-k 膜をエッチングした後、埋め込み材を充填し、再び、フォトリソグラフィーとエッチングを行うようなデュアルダマシン構造およびダマシン構造を形成した際に、残った埋め込み材あるいはリソグラフィーなどの一部のプロセスのやり直し(リワーク)などの際に既にエッチングして形成した溝や穴のパターンに充填した埋め込み材および反射防止膜を本発明の除去液に接触させることにより除去することができる。

また、本発明は、シリコンを含む反射防止膜および埋め込み材に使用される素材や原料を用いて、イオン注入キャップや複雑な三次元構造キャパシタなどのために犠牲膜を形成した場合にも、その犠牲膜を選択的に除去できる。

- 15 従って、本発明の除去液は、low-k 膜及びレジストに穴もしくは溝が開き、反射防止膜および/又は埋め込み材が付着した状態のものを被処理物として、当該反射防止膜および/又は埋め込み材を除去する液である。なお、エッチングにより得られた low-k 膜の穴の壁面及び/又は底面にポリマー(エッチングガスの重合物)およびエッチング残渣が付着したものであってもよい。
- 20 基板上に low-k 膜を形成した後は、必要に応じて low-k 膜上に SiN、SiC、TaN 膜などを形成し、該 SiN、SiC、TaN 膜などを反射防止膜および/又は埋め込み材と共にエッチングすることもできる。

また、レジストの表面上あるいはレジストの下には、反射防止膜を形成することができ、これら反射防止膜がシリコンを含有している場合には、レジスト、エッチング残渣、埋め込

- 25 み材と共に剥離することができる。

low-k 膜及びレジストは、通常、それぞれ0.01~2 μ m程度、0.001~0.2 μ m程度、0.01~10 μ m程度の厚みを有している。また、必要に応じて形成される SiN 膜、SiC 膜、TaN 膜、反射防止膜なども、通常、それぞれ0.01~2 μ m程度、0.001~0.2 μ m程

度、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度の厚みを有している。埋め込み材はエッチングを行った形状の中に埋め込むため、その形状の容積とほぼ同じ分量を要する。

- 本発明の方法では、エッチング後、本発明の除去液に接触させる前に、必要に応じて、実質的に low-k 膜にダメージを与えない程度に、軽い酸素を含むプラズマアッシング（例
- 5 えば、軽い酸素を含むプラズマアッシング前後の比誘電率の変化が、好ましくは20%以下程度、より好ましくは10%以下程度、さらに好ましくは5%以下程度にアッシング）もしくは軽い水素を含むプラズマアッシングをしてもよい。前処理として軽い酸素を含むプラズマアッシングや軽い水素を含むプラズマアッシングを行う場合には、同じ除去液を用いた場合であっても、エッチング後、直接反射防止膜および/又は埋め込み材を除去する場合とは
- 10 温度、時間などの最適条件が異なる場合がある。

- 本発明の除去液を用いた反射防止膜および/又は埋め込み材の除去方法は、反射防止膜および/又は埋め込み材を除去でき、且つ、low-k 膜に実質的にダメージを与えない程度のような温度及び時間で行うものである。low-k 膜に実質的にダメージを与えないとは、除去液を用いた処理前後の low-k 膜の物性が、例えば半導体基板に用いられたと
- 15 きにその性能に影響を与えない程度しか変化していないこと、例えば、レジストと low-k 膜の界面において実質的に low-k 膜を侵す（エッチングする）ことなく、被処理物の膜の積層方向の断面形状を実質的に変化させないようなもの、或いは、除去液を用いた処理前後に low-k 膜の比誘電率が実質的に変化しないことをいう。実質的に low-k 膜をエッチングしないとは、low-k 膜のエッチング量が、好ましくは200nm以下程度、より好ましく
- 20 は100nm以下程度、さらに好ましくは50nm以下程度であることをいう。除去液を用いた処理前後の low-k 膜の比誘電率が実質的に変化しないとは、比誘電率の変化が、好ましくは20%以下程度、より好ましくは10%以下程度、さらに好ましくは5%以下程度であることをいう。

- 除去液での処理は、例えば、エッチング後の基板を被処理物として本発明の除去液に
- 25 浸漬することにより行うことができる。除去液への浸漬条件は、反射防止膜および/又は埋め込み材が除去でき、low-k 膜に実質的にダメージを与えなければ特に限定されることはなく、除去液の種類や温度に応じて適宜設定することができる。例えば、除去液の液温が $15 \sim 60^\circ\text{C}$ 程度であれば、 $0.1 \sim 30$ 分間程度、好ましくは $0.5 \sim 20$ 分間程度浸漬すればよい。より具体的には、HF:酢酸:水 = $0.05 \sim 1\text{mass}\%:98 \sim 99.5\text{mass}\%:0 \sim 1\text{mass}\%$ である除

去液の場合には、液温が 23°C 程度であれば、0.1～20 分間程度浸漬させればよい。HF: エチルアミン:エチレングリコール:水=0.05～2mass%:0.01～2mass%:94～99.5mass%:0～2mass%である除去液の場合には、0.1～20 分間程度浸漬させればよい。

- また、除去液を被処理物に接触させれば反射防止膜および/又は埋め込み材の除去
- 5 を行うことができるので、例えば、被処理物を回転させながらその上から液を供給して洗浄してもよいし、被処理物に組成物をスプレーで吹付け続けて洗浄してもよい。

本発明の除去液での処理は、反射防止膜および/又は埋め込み材の種類やエッチングなどの条件により反射防止膜および/又は埋め込み材を除去しにくい場合、例えば被処理物を除去液に浸漬して超音波洗浄を行ってもよい。

- 10 銅および銅の合金など配線材料では、除去液中の溶存酸素量、水素イオン量などが多いと腐食が進行する。特に溶存酸素量は銅の腐食を制御する上で重要である。除去液中の溶存酸素量を減らすことができると、銅の腐食は大幅に抑えることができる。このように、配線材料である銅などの金属が共存する場合には、不活性ガスを混合し、酸素分圧が空気の酸素分圧以下である雰囲気(実質的に不活性ガス中)で、反射防止膜および埋
- 15 め込み材の除去液に、不活性ガスを溶解させ、除去液中の酸素分圧を飽和溶解した空気の酸素分圧以下にした除去液で、反射防止膜および/または埋め込み材の除去をすることにより、腐食を抑えることができる。この場合、さらに、不活性ガスを溶解させ、水中の酸素分圧を飽和溶解した空気の酸素分圧以下にした水を用いて除去液を取り除くリンスを行うとリンス段階での腐食も抑えることができ、さらに効果的である。
- 20 不活性ガスとしては、窒素(N₂)、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの希ガスが例示される。不活性ガスは必ずしもこれらに限られるものではなく、実質上、除去液に対して不活性であれば良い。例えば、フルオロカーボンガス、炭化水素、一酸化炭素など、除去液と反応しないガスであれば、溶存酸素を除去する同様の効果が得られる。

- 本発明除去液を用いて反射防止膜および/または埋め込み材の除去を行った半導体
- 25 基板は、例えば、銅やアルミ配線をするなど、慣用されている方法(例えば、詳説半導体CMP 技術、土肥俊郎 編著 2001年 に記載された方法)に従って、様々な種類の半導体装置へと加工することができる。

本発明によれば、low-k 膜を実質的に損なうことない反射防止膜および埋め込み材の除去液を提供できる。

本発明は、ダマシン構造およびデュアルダマシン構造の形成、リソグラフィーなど一部のプロセスのやり直し(リワーク)などの際において、反射防止膜および/又は埋め込み材を選択的に取り除く除去液を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

- 5 以下に実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

下記組成物のエッチング量は、各組成物を用いて23℃で各膜をエッチングし、エッチング処理前の膜厚とエッチング処理後の膜厚の差を算出したものである。なお、以下において、埋めこみ材、low-k 膜のエッチング量はナノメトリクスジャパン株式会社製ナノス

- 10 ペック3000AF-Tを用いてエッチング前後の膜厚を測定することで行った。また、反射防止膜および埋め込み材の除去性と断面形状は、日立製作所社、走査型電子顕微鏡(S-5000)の写真撮影により観察した。

試験例1: 反射防止膜および埋め込み材の除去性

- ポーラス low-k 膜(ポーラス MSQ)、SiN 膜、シリコンを含有する反射防止膜(BARC)、
- 15 レジスト(KrF)膜が形成された Si 基板について、ビアエッチング処理を行い、その後、埋め込み材を充填して、再度、リソグラフィー、トレンチエッチングを行った。SiN 膜の表面上にレジスト(表面のレジストがエッチング処理により変質したものを含む)及びエッチング残渣を有し、ビアやトレンチ内には埋め込み材が残った銅配線形成前のデュアルダマシン構造の被処理物を得た。シリコンを含有する反射防止膜及び埋め込み材には A を、
- 20 ーラス low-k 膜は B、C の 2 種類を用いた。この被処理物を以下に示す表1~3、表5~7に示す除去液に、23℃にて、所定時間攪拌しながら浸漬した。

埋め込み材 A、ポーラス low-k 膜 B、C は、以下のものを用いた:

埋め込み材 A: Si, C, O, H を含み、Si-OH、Si-CH₃、Si-O 結合を有する材;

ポーラス low-k 膜 B: Si, C, O, H を含み、Si-CH₃、Si-O 結合を有する塗布膜;

- 25 ポーラス low-k 膜 C: Si, C, O, H を含み、Si-CH₃、Si-O 結合を有する CVD 膜。

(1) 実施例1~41

実施例1~41では、上述のデュアルダマシン構造の被処理物を作成後、酸素プラズマアッシングなどの処理を行っていない。low-k 膜 B および low-k 膜 C に対する反射防止膜及び埋め込み材 A エッチング速度比(A/B, A/C)にも示されるように、表1~3に示し

- た実施例1～41の除去液で処理した基板からは、low-k 膜 B および low-k 膜 C に対して選択的に反射防止膜及び埋め込み材 A が完全に除去されていた。この時の反射防止膜及び埋め込み材 A のエッチング速度は6～800 Å/min である。一方、表4に示した比較例1～5の液で処理した基板は、反射防止膜及び埋め込み材 A を除去できなかった。この比較例の反射防止膜及び埋め込み材 A のエッチング速度は6 Å/min 以下である。比較例1～5では HF の濃度を大きくすると除去性は多少改善されるが効果は小さい。また、銅配線が露出する部分では、銅の腐食を促進するために使用しにくい。しかし、比較例1～5に示した有機溶媒は銅の自然酸化膜を除去する効果はある。銅の自然酸化膜は配線の抵抗を高くし接触不良を起こす可能性があるので除去することが望ましい。
- 10 実施例1～41に比較例1～5に示した有機溶媒を混合して、銅の腐食が少ない処理時間で、反射防止膜や埋め込み膜を除去すると同時に銅の自然酸化膜だけを除去するために使用することができる。比較例5、比較例6は、ポリマー剥離液に用いられる代表的な組成の薬液で処理した例である。この場合も、反射防止膜および埋め込み材は除去できていない。これらを選択的に除去するのは難しい。水素プラズマによるアッシング処理
- 15 を行った結果に対しても、実施例、比較例ともに、ほぼ同様の効果であった。

表1

HF/酢酸/H₂O 除去液における反射防止膜 A 及び埋め込み材とポーラス low-k 膜 B のエッチング速度比、反射防止膜 A 及び埋め込み材の除去性、および low-k 膜 B に形成されたパターン断面形状の変化

| 実施例 No | 組成 | | | 処理 時間 分 | 反射防止膜及び埋め込み材 A low-k 膜 B | | |
|-----------|-------|-------|-------|---------------|-----------------------------|-----|------|
| | HF | 酢酸 | 水 | | エッチング速度比 | 除去性 | 断面形状 |
| | Mass% | mass% | Mass% | | A/B | A | B |
| 1 | 1.5 | 97.0 | 1.5 | 5 | 174 | 良好 | 良好 |
| 2 | 2.0 | 96.0 | 2.0 | 5 | 167 | 良好 | 良好 |
| 3 | 2.5 | 95.0 | 2.5 | 5 | 196 | 良好 | 良好 |
| 4 | 3.0 | 94.0 | 3.0 | 5 | 187 | 良好 | 良好 |
| 5 | 1.5 | 97.0 | 1.5 | 10 | 155 | 良好 | 良好 |
| 6 | 2.0 | 96.0 | 2.0 | 10 | 174 | 良好 | 良好 |
| 7 | 2.5 | 95.0 | 2.5 | 10 | 137 | 良好 | 良好 |
| 8 | 3.0 | 94.0 | 3.0 | 10 | 119 | 良好 | 良好 |

表2

HF/イソプロピルアルコール(IPA)/H₂O 除去液における反射防止膜及び埋め込み材 A
とポーラス low-k 膜 B のエッチング速度比、反射防止膜及び埋め込み材 A の除去性、
および low-k 膜 B に形成されたパターンの断面形状の変化

| 実施例 | 組成 | | | 処理 時間 | 反射防止膜及び埋め込み材 A low-k 膜 B | | |
|-----|-------|-------|-------|----------|-----------------------------|-----|------|
| | HF | IPA | 水 | | エッチング速度比 | 除去性 | 断面形状 |
| | Mass% | mass% | mass% | | A/B | A | B |
| No | | | | 分 | | | |
| 9 | 1.5 | 97.0 | 1.5 | 5 | 5 | 良好 | 良好 |
| 10 | 2.0 | 96.0 | 2.0 | 5 | 6 | 良好 | 良好 |
| 11 | 2.5 | 95.0 | 2.5 | 5 | 61 | 良好 | 良好 |
| 12 | 3.0 | 94.0 | 3.0 | 5 | 236 | 良好 | 良好 |
| 13 | 1.5 | 97.0 | 1.5 | 10 | 7 | 良好 | 良好 |
| 14 | 2.0 | 96.0 | 2.0 | 10 | 75 | 良好 | 良好 |
| 15 | 2.5 | 95.0 | 2.5 | 10 | 223 | 良好 | 良好 |
| 16 | 3.0 | 94.0 | 3.0 | 10 | 229 | 良好 | 良好 |

5

表3

HF/有機酸・有機溶媒/H₂O 除去液における反射防止膜及び埋め込み材 A とポーラス
low-k 膜 C のエッチング速度比、反射防止膜及び埋め込み材 A の除去性、および low-
k 膜 C に形成されたパターンの断面形状の変化

| 実施 例 | 組成 | | | | 処理 時間 | 反射防止膜及び埋め込み材 A low-k 膜 C | | |
|---------|-------|----------|-------|-------|----------|-----------------------------|-----|------|
| | HF | 有機溶媒 | | 水 | | エッチング 速度比 | 除去性 | 断面形状 |
| | mass% | 種類 | Mass% | mass% | | A/C | A | C |
| No | | | | | 分 | | | |
| 17 | 0.7 | 酢酸 | 98.5 | 0.8 | 0.5 | 14.4 | 良好 | 良好 |
| 18 | 1.5 | IPA | 97.0 | 1.5 | 10 | 1.5 | 良好 | 良好 |
| 19 | 3.0 | IPA | 94.0 | 3.0 | 5 | 52.1 | 良好 | 良好 |
| 20 | 0.5 | 酢酸エチル | 98.5 | 0.5 | 5 | 1.9 | 良好 | 良好 |
| 21 | 0.4 | 炭酸プロピレン | 97.1 | 0.4 | 1 | 18.4 | 良好 | 良好 |
| 22 | 0.6 | メタンスルホン酸 | 96.8 | 0.6 | 1 | 12.1 | 良好 | 良好 |

表4

反射防止膜 A 及び埋め込み材 A とポーラス low-k 膜 C のエッチング速度比、反射防止膜及び埋め込み材 A の除去性、および low-k 膜 C に形成されたパターンの断面形状の変化の比較例

| 比較例 | 組成 | | | | 処理時間 | 反射防止膜及び埋め込み材 A low-k 膜 C | | |
|-----|-------|------|-------|-------|------|-----------------------------|-----|------|
| | HF | 有機溶媒 | | 水 | | エッチング速度比 | 除去性 | 断面形状 |
| No | Mass% | 種類 | Mass% | mass% | 分 | A/C | A | C |
| 1 | 0.6 | DMSO | 97.9 | 0.6 | 5 | 0.6 | 不良 | - |
| 2 | 3.0 | DMSO | 94.0 | 3.0 | 5 | 0.6 | 不良 | - |
| 3 | 0.6 | DMF | 98.3 | 0.6 | 5 | 0.7 | 不良 | - |
| 4 | 0.5 | DMA | 98.0 | 0.5 | 5 | 0.3 | 不良 | - |
| 5 | 0.5 | NMP | 98.1 | 0.5 | 5 | 0.1 | 不良 | - |
| 6 | 0.5 | - | - | 99.5 | 10 | - | 良好 | 不良 |
| 7 | 0.6 | DMF | 70.6 | 29 | 5 | 0.8 | 不良 | - |
| 8 | 0.6 | DMSO | 69.0 | 30.4 | 5 | 0.7 | 不良 | - |

5 DMSO:ジメチルスルホキシド、DMF:N,N-ジメチルホルムアミド、DMA:N,N-ジメチルアセトアミド、NMP:N-メチル-2-ピロリドン

(2) 実施例23～34

反射防止膜及び埋め込み材 A をウェハ上にて成膜して、エッチング及び/又は酸素プラズマによるアッシングを処理した。先に作製したデュアルダマシン構造の被処理物においても同じようなプラズマ処理を行った。low-k 膜 B および low-k 膜 C に対する反射防止膜及び埋め込み材 A エッチング速度比(A/B,A/C)にも示されるように、表5、表6に示した実施例23～34に示したイソプロピルアルコール(IPA)を含む除去液で処理した基板からは、low-k 膜 B および low-k 膜 C に対して選択的にプラズマダメージを受けた反射防止膜及び埋め込み材 A が完全に除去されていた。この時の反射防止膜及び埋め込み材 A のエッチング速度は20～280 Å/min である。この場合、レジストやエッチング残渣も除去できた。有機溶媒として、酢酸、イソプロピルアルコールとメタノールの混合溶液、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、炭酸プロピレン、メタンスルホン酸、

1,4-ジオキサンと酢酸及び/又は無水酢酸の混合溶液でも同様に low-k 膜 B および low-k 膜 C に対して選択的にプラズマダメージを受けた反射防止膜及び埋め込み材 A が完全に除去できた。

5

表5

プラズマダメージを受けた反射防止膜及び埋め込み材 A とポーラス low-k 膜 B のエッチング速度比、プラズマダメージを受けた反射防止膜及び埋め込み材 A の除去性、および low-k 膜 B に形成されたパターンの断面形状の変化

| 実施例 | 組成 | | | 処理時間 | 反射防止膜及び埋め込み材 A をプラズマ処理 | | 反射防止膜及び埋め込み材 A low-k 膜 B | | |
|-----|-------|-------|-------|------|------------------------|-----------|--------------------------|-----|------|
| | HF | IPA | 水 | | | | エッチング速度比 | 除去性 | 断面形状 |
| No | mass% | mass% | mass% | 分 | エッチングダメージ | アッシングダメージ | A/B | A | B |
| 23 | 1.5 | 97.0 | 1.5 | 5 | なし | なし | 10 | 良好 | 良好 |
| 24 | | | | | 有り | なし | 3 | 良好 | 良好 |
| 25 | | | | | 有り | 有り | 3 | 良好 | 良好 |
| 26 | | | | 10 | なし | なし | 57 | 良好 | 良好 |
| 27 | | | | | 有り | なし | 42 | 良好 | 良好 |
| 28 | | | | | 有り | 有り | 37 | 良好 | 良好 |

10

表6

プラズマダメージを受けた反射防止膜及び埋め込み材 A とポーラス low-k 膜 B のエッチング速度比、プラズマダメージを受けた反射防止膜及び埋め込み材 A の除去性、および low-k 膜 B に形成されたパターンの断面形状の変化

| 実施例 | 組成 | | | 処理時間 | 反射防止膜及び埋め込み材 A をプラズマ処理 | | 反射防止膜及び埋め込み材 A low-k 膜 C | | |
|-----|-------|-------|-------|------|------------------------|-----------|--------------------------|-----|------|
| | HF | IPA | 水 | | | | エッチング速度比 | 除去性 | 断面形状 |
| No | mass% | mass% | Mass% | 分 | エッチングダメージ | アッシングダメージ | A/C | A | C |
| 29 | 1.5 | 97.0 | 1.5 | 5 | なし | なし | 18 | 良好 | 良好 |
| 30 | | | | | 有り | なし | 6 | 良好 | 良好 |
| 31 | | | | | 有り | 有り | 5 | 良好 | 良好 |
| 32 | | | | 10 | なし | なし | 119 | 良好 | 良好 |
| 33 | | | | | 有り | なし | 88 | 良好 | 良好 |
| 34 | | | | | 有り | 有り | 76 | 良好 | 良好 |

5

(3) 実施例35～41

low-k 膜 B 成膜して、酸素プラズマによるアッシングを処理した。low-k 膜 B にはダメージ層が形成された。先に作製したデュアルダマシン構造の被処理物においても同様なプラズマ処理を行った。

- 10 low-k 膜 B に対する、ダメージ層が形成された low-k 膜 B' のエッチング速度比(B'/B)にも示されるように、表7に示した実施例36, 38の除去液で 5 分間処理した基板からは、反射防止膜及び埋め込み材 A とともに、low-k 膜 B に対して選択的にダメージ層が形成された low-k 膜 B' が完全に除去されていた。これに対して、実施例35, 37, 39, 40の除去液で 1～2分間処理した基板からは、反射防止膜及び埋め込み材 A だけが除去
- 15 され、ダメージ層が形成された low-k 膜 B' は残った。この場合、レジストやエッチング残渣も除去できた。実施例36, 38, 41のように、low-k 膜 B に対する反射防止膜及び埋め込み材 A のエッチング速度比(A/B)よりも low-k 膜 B に対するダメージ層が形成された low-k 膜 B' のエッチング速度比(B'/B)が大きい場合あるいは、これらの差が小さい場合、ある程度時間をかけて処理することにより、ダメージ層が形成された low-k 膜 B' が完全

に除去することが可能である。この場合、low-k 膜 B の除去液によるエッチング量に注意しなければならない。これに対して実施例 35, 37, 39, 40 のような場合では、low-k 膜 B に対する反射防止膜及び埋め込み材 A のエッチング速度比(A/B)に対して、low-k 膜 B に対するダメージ層が形成された low-k 膜 B' のエッチング速度比(B'/B)がかなり小さく、

- 5 短時間で処理することにより、反射防止膜及び埋め込み材 A を完全に除去し、ダメージ層が形成された low-k 膜 B' を残すことができる。この時の反射防止膜及び埋め込み材 A のエッチング速度は7~680 Å/min である。

表7

| 実施例 | 組成 | | | | 処理時間 分 | 反射防止膜及び埋め込み材 A、 Low-k 膜 B、 ダメージを受けた low-k 膜 B' | | | | |
|-----|-----------|---------------------|-----------|-----------|-----------|--|----------|-----|----|----------|
| | HF | 有機溶媒 | | 水 | | エッチング 速度比 | | 除去性 | | 断面 形状 |
| | mass % | 種類 | mass % | mass % | | A/B | B'/ B | A | B' | B |
| 35 | 0.7 | 酢酸 | 98.5 | 0.8 | 2 | 14.4 | 7.5 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 36 | 0.8 | IPA | 98.5 | 0.8 | 5 | 0.8 | 1.3 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 37 | 3.0 | IPA | 94.0 | 3.0 | 1 | 56.5 | 3.0 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 38 | 0.5 | 酢酸エチル | 98.5 | 0.5 | 5 | 1.9 | 2.4 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 39 | 0.4 | 炭酸プロピレン | 97.1 | 0.4 | 2 | 18.4 | 3.0 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 40 | 0.6 | メタンスルホン酸 | 96.8 | 0.6 | 1 | 62.2 | 7.3 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 41 | 2.0 | トリエチレングリコールジメチルエーテル | 96.0 | 2.0 | 5 | 7.4 | 4.8 | 良好 | 良好 | 良好 |

10

試験例2:断面形状

表 1~3、表5~7に示した実施例1~41について、基板を垂直方向に切断した断面図を SEM で観察し、除去液での処理前の断面図と比べ、low-k 膜への除去液の影響を確認した。表1~3、表5~7に示した実施例1~41では断面形状は除去液での処理の前

- 15 後で実質的に変わっておらず、low-k 膜がダメージを受けていないことが確認できた。

本発明の除去液によれば、low-k 膜にダメージを与えることなく、反射防止膜及び埋め込み材 A を除去することが可能であることがわかった。表4の比較例1~7では、埋め込み材 A が十分に除去できていないため、形状評価はできなかった。

比較例 6

HF/H₂O=0.5 mass%/99.5mass%/(23°C、10 分間、軽い O₂ プラズマアッシング有り、又は無し)で 比較例 6 では反射防止膜及び埋め込み材 A は除去できるが low-k 膜にダメージを与えてしまい、設計寸法どおりの加工ができなくなった。

請求の範囲

1. 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種およびフッ化水素(HF)を含む、シリコンを含有する反射防止膜および埋め込み材からなる群から選ばれる少なくとも1種を取り除くための除去液。
- 5 2. 不活性ガスを溶解させ、除去液中の酸素分圧を飽和溶解した空気の酸素分圧以下にした請求項1に記載の除去液。
3. 反射防止膜および／または埋め込み材がOHと結合したシリコン(Si-OH結合)および／またはHと結合したシリコン(Si-H結合)を含有するものである、請求項1に記載の除去液。
- 10 4. さらに、アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載の除去液。
5. 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種およびフッ化水素(HF)からなりHFの濃度が0.001～10mass%である請求項1に記載の除去液。
6. 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種が有機酸であり、かつ、
15 除去液がさらに水を含み、HF:有機酸:水の重量比が0.001～5mass%:2～99.998mass%:0.001～97.999mass%である請求項1に記載の除去液。
7. 有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種が有機溶媒であり、かつ、除去液がさらに水を含み、HF:有機溶媒:水の重量比が0.01～10mass%:40～99.98mass%:0.01～50mass%である請求項1に記載の除去液。
- 20 8. HFと有機酸および有機溶媒より選ばれる少なくとも1種にさらに水を含み、HF:有機酸および有機溶媒より選ばれる少なくとも1種:水の重量比が0.001～10mass%:60～99.998mass%:0.001～30mass%である請求項1に記載の除去液。
9. HF;アンモニア及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種;有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種;及び水を含み、HF:アンモニア及びアミンから
25 なる群より選ばれる少なくとも1種:有機酸及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種:水の重量比が0.001～10mass%:0.001～30mass%:10～99.998mass%:0～50mass%である請求項4に記載の除去液。
10. HF(フッ化水素)、有機酸および有機溶媒より選ばれる少なくとも1種および水を含む除去液にさらに、酸、ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒およびフッ素含有有

- 機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、HF:有機酸および有機溶媒より選ばれる少なくとも1種:水:酸:ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒:フッ素含有有機化合物の重量比が0.001~10mass%:25~99.898mass%:0.001~30mass%:0~10mass%:0~50mass%:0~70mass%(但し、酸、ドナー数が25以上の
- 5 極性親プロトン性溶媒およびフッ素含有有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計量は0.1~74.998mass%である)である請求項1に記載の除去液。
11. HFと、有機酸および有機溶媒の少なくとも1種とに、さらにアンモニアおよびアミンの少なくとも1種、水、酸、ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒、フッ素含有有機化合物の少なくとも1つを含み、HF:有機酸および有機溶媒の少なくとも1種:アンモ
- 10 ニアおよびアミンの少なくとも1種:水:酸:ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒:フッ素含有有機化合物の重量比が0.05~10mass%:30~99.78mass%:0.05~20mass%:0.02~30mass%:0~10mass%:0~50mass%:0~70mass%(但し、酸、ドナー数が25以上の極性親プロトン性溶媒およびフッ素含有有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計量は0.1~69.88mass%である)である請求項4に記載の除
- 15 去液。
12. 以下の(1)~(10)のいずれかの組成を有する請求項1に記載の除去液:
- (1)HF:酢酸:水=0.01~5mass%:65~99.98mass%:0.01~30mass%;
- (2)HF:イソプロピルアルコール:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;
- 20 (3)HF:酢酸:イソプロピルアルコール:水=0.05~10mass%:1~98.93mass%:1~98.93mass%:0.02~30mass%;
- (4)HF:メタノール:イソプロピルアルコール:水=0.1~10mass%:1~98.85mass%:1~98.85mass%:0.05~30mass%;
- (5)HF:1,2-ジメトキシエタン:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30
- 25 mass%;
- (6)HF:酢酸エチル:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;
- (7)HF:1,4-ジオキサン:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;

(8)HF:炭酸プロピレン:水=0.1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%;

(9)HF:メタンスルホン酸:水=0.001~5mass%:65~99.998mass%:0.001~30mass%;及び

5 (10)HF:1,4-ジオキサンと無水酢酸および酢酸からなる群から選ばれる少なくとも1種:水=1~10mass%:60~99.85mass%:0.05~30mass%。

13. HF:(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類および(ポリ)アルキレングリコールジアルキルエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種:水の重量比が0.50~5mass%:85.00~99.30mass%:0.20~10mass%である

10 請求項1に記載の剥離液。

14. 半導体基板表面上にlow-k膜を有し、該low-k膜の表面上にレジストと反射防止膜および/または溝または穴の中に埋め込み材を有する被処理物を請求項1に記載の反射防止膜および埋め込み材の除去液を用いて処理することを特徴とする、low-k膜に実質的にダメージを与えることなく反射防止膜および/又は埋め込み材をレジストと

15 同時あるいは別々に除去する、反射防止膜および/又は埋め込み材の除去方法。

15. 反射防止膜および埋め込み材の除去液で処理する前に、レジスト、反射防止膜及び/又は溝または穴の中の埋め込み材を、low-k膜に実質的にダメージを与えない程度にアッシング処理することを特徴とする請求項14記載の方法。

16. low-k膜に実質的にダメージを与えないことが、実質的にlow-k膜をエッチング
20 しないこと及び/又は処理前後のlow-k膜の比誘電率が実質的に変化しないことである
請求項14に記載の方法。

17. エッチング残渣および/またはプラズマプロセスによるダメージを受けたlow-k膜と反射防止膜および/又は埋め込み材とを同時に除去する請求項14記載の方法。

18. プラズマプロセスによるダメージを受けたlow-k膜を残して反射防止膜および/又
25 は埋め込み材を除去する請求項14に記載の方法。

19. リソグラフィーの一部プロセスのやり直し(リワーク)の際において反射防止膜及び/又は埋め込み材を使用した場合に、レジストと同時あるいは別々にこれらを除去する請求項14に記載の方法。

20. 不活性ガスを混合し、酸素分圧が空気の酸素分圧以下である雰囲気(実質的に不活性ガス中)で除去処理をする請求項14に記載の方法。
21. 請求項20に記載の除去処理をする方法を施した除去処理物に対し、不活性ガスを混合し酸素分圧が空気の酸素分圧以下である雰囲気(実質的に不活性ガス中)で、不
- 5 活性ガスを溶解させ、水中の酸素分圧を飽和溶解した空気の酸素分圧以下にした水を用いて除去液を取り除くリンス処理をする方法。
22. 請求項14および請求項17に記載の除去方法および請求項21に記載のリンス処理方法によって除去処理をすることにより得ることができる除去処理物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/304, G03F7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/304, G03F7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1940-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2001-152190 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Page 10, left column, lines 12 to 14 & US 6508887 B1 | 1-22 |
| Y | JP 2002-169305 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 14 June, 2002 (14.06.02), Page 2, left column, lines 2 to 21 (Family: none) | 1-22 |
| Y | JP 8-104895 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 April, 1996 (23.04.96), Page 3, left column, lines 10 to 16 (Family: none) | 13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 September, 2004 (14.09.04)Date of mailing of the international search report
05 October, 2004 (05.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/008411

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304 G03F7/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304 G03F7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-1996年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 2001-152190 A (三星電子株式会社) 200 1. 06. 05, 第10頁, 左欄, 第12-14行 & US 6508887 B1 | 1-22 |
| Y | JP 2002-169305 A (大日本スクリーン製造株式会 社) 2002. 06. 14, 第2頁, 左欄, 第2-21行 (ファミ リーなし) | 1-22 |
| Y | JP 8-104895 A (三菱化学株式会社) 1996. 0 4. 23, 第3頁, 左欄, 第10-16行 (ファミリーなし) | 13 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 09. 2004

国際調査報告の発送日

05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

栗山 卓也

3K

9628

電話番号 03-3581-1101 内線 3332